

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-111076

(P2004-111076A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004. 4. 8)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

C

Z

テーマコード(参考)

5H029

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-268357(P2002-268357)

(22) 出願日 平成14年9月13日(2002. 9. 13)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人 100122884

弁理士 角田 芳末

(74) 代理人 100113516

弁理士 磯山 弘信

(72) 発明者 佐藤 隆史

東京都品川区北品川6丁目7番35号

ソニー株式会社内

(72) 発明者 山本 佳克

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

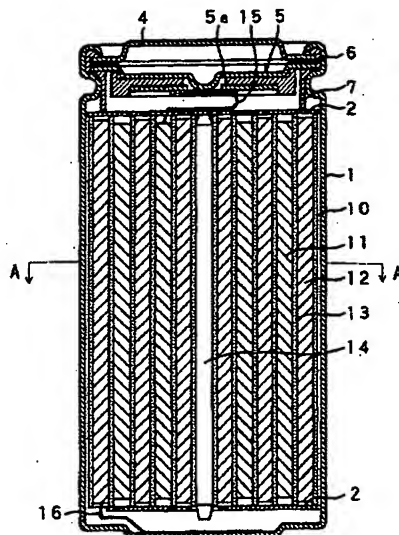
【課題】高容量を有しサイクル特性に優れるリチウムイオン非水電解質二次電池を実現できる正極活物質、及びこの正極活物質を用いたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{A}_a\text{O}_2$ …▲1▼(式中のAはFe、V、Cr、Mn、Ti、Mg、Al、B及びCaなどの元素を示し、x、y及びzは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.10 \leq y+z \leq 0.70$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、aは $0 \leq a \leq 0.1$)で表され、その電子伝導度 σ が $10^{-4} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ S/cm}$ であるリチウム複合酸化物を含有する。

リチウムイオン非水電解質二次電池は、リチウムイオンをドーブし且つ脱ドーブできる材料を正極活物質又は負極活物質とする正極及び負極と、非水媒体に電解質を分散した非水電解質を備え、正極活物質が上記リチウム複合酸化物を含む。

【選択図】

図1



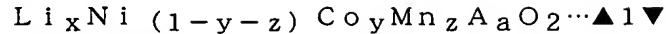
BEST AVAILABLE COPY

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の一般式



(式中のAはFe、V、Cr、Mn、Ti、Mg、Al、B及びCaから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 x 、 y 及び z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.10 \leq y+z \leq 0.70$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 a は $0 \leq a \leq 0.1$ を満足する)で表され、その電子伝導度 σ が $10^{-4} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ S/cm}$ であるリチウム複合酸化物を含有することを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項2】

上記リチウム複合酸化物の粒度分布曲線において、その頻度が50%における粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の正極活物質。

【請求項3】

上記リチウム複合酸化物の比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1に記載の正極活物質。

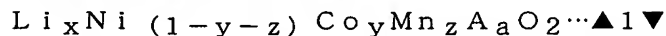
【請求項4】

リチウムイオンをドーブし且つ脱ドーブできる材料を正極活物質又は負極活物質とする正極及び負極と、

非水媒体に電解質を分散して成る非水電解質

を備えるリチウムイオン非水電解質二次電池において、

上記正極活物質が、次の一般式



(式中のAはFe、V、Cr、Mn、Ti、Mg、Al、B及びCaから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 x 、 y 及び z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.10 \leq y+z \leq 0.70$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 a は $0 \leq a \leq 0.1$ を満足する)で表され、その電子伝導度 σ が $10^{-4} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ S/cm}$ であるリチウム複合酸化物を含有することを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項5】

上記リチウム複合酸化物の50%粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項4に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項6】

上記リチウム複合酸化物の比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池用の正極活物質に関する。詳しくは、特定組成を有するリチウム複合酸化物を含有し、高容量でサイクル特性に優れるリチウムイオン非水電解質二次電池を実現し得る正極活物質、及びこれを用いたリチウムイオン非水電解質二次電池に係るものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積技術の進歩に伴った電子機器の発展とその小型化への進展から、携帯電子機器の電源となる電池への要求が高まっている。このような電池に求められる特性は、小型、軽量で且つ長持ちし充放電可能なことである。これらの特性を持つ小型二次電池としては、ニッケル水素電池、ニッカド電池及びリチウムイオン二次電池などが挙げられるが、中でも4V級の高い電圧と高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池は、大きな消費電力を有しており、一次電池では対応しきれない携帯電子機器などへの需要も高まっている。

【0003】

(3)

上記のリチウムイオン二次電池の特徴は、他の電池と比較して酸化還元電位が高い正極と酸化還元電位の低い負極とを組み合わせること、容量が大きい、即ちエネルギー密度が大きい電池を作製できる点にある。

しかし、実際の電池は、常温環境下だけでなく、低温から高温までの広い環境下で使用される電子機器に用いられることが多く、その使用態様によって、このエネルギー密度は変化し、例えば大電流で放電を行った時には取り出せる電気量が少なくなり、内部抵抗のために電圧も低下する。また、常温時での使用に際しては優れたサイクル特性を示しているにも拘わらず、高温環境下での使用又は保存により電池容量やサイクル特性を損ない易いことも知られている。

【0004】

このような問題に対し、電池特性を更に改善することを目的として、 LiCoO_2 にAlを固溶し、 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.10$ ）なる活物質を作製することで、高温環境下でのサイクル特性を向上させることが特開平11-7958号公報に提案されている。

また、特開平7-192721号公報には、高温保持特性を改善することを目的として、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_z$ （但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ であり、且つMはコバルトまたはコバルトを含む2種類以上の遷移金属である）で表される正極活物質に、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選ばれた金属の塩または水酸化物の一種、または二種以上が総量で0.1～20モル%添加されることが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような従来の正極活物質を用いても、得られるリチウムイオン二次電池の高容量性やサイクル特性が必ずしも十分とは言えず、更なる改良の余地があった。

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高容量を有しサイクル特性に優れるリチウムイオン非水電解質二次電池を実現できる正極活物質、及びこの正極活物質を用いたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、所定組成を有するリチウム複合酸化物を用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の正極活物質は、リチウムイオン非水電解質二次電池に用いられるもので、次の一般式



（式中のAはFe（鉄）、V（バナジウム）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Ti（チタン）、Mg（マグネシウム）、Al（アルミニウム）、B（ホウ素）及びCa（カルシウム）から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、x、y及びzは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.10 \leq y+z \leq 0.70$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、aは $0 \leq a \leq 0.1$ を満足する）で表され、且つその電子伝導度 σ が $10^{-4} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ S/cm}$ であるリチウム複合酸化物から成るか又はこの複合酸化物を含有するものである。

【0008】

また、本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池は、リチウムイオンをドーブし且つ脱ドーブできる材料を正極活物質とする正極と、リチウムイオンをドーブし且つ脱ドーブできる材料を負極活物質とする負極と、非水媒体に電解質を分散して成る非水電解質とを備える二次電池であって、

上記正極活物質が、上記 $\blacktriangle 1 \blacktriangledown$ 式で表され、且つその電子伝導度 σ が $10^{-4} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ S/cm}$ であるリチウム複合酸化物から成るか又はこの複合酸化物を含有するもので

(4)

ある。

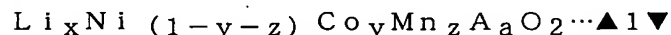
【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の正極活物質について詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を示すものとする。

上述の如く、本発明の正極活物質は、リチウムイオン非水電解質二次電池に用いられるものであり、次の一般式▲1

▼



(式中のAはFe、V、Cr、Mn、Ti、Mg、Al、B又はCa及びこれらの任意の組合せに係る元素を示し、x、y及びzは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.10 \leq y+z \leq 0.70$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、aは $0 \leq a \leq 0.1$ を満足する)で表されるリチウム複合酸化物から成るか又はこの複合酸化物を含有する。

【0010】

かかるリチウム複合酸化物は、六方晶系に属し層状構造をなす結晶構造を有し、Liの組成比xは $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲にあることを要する。

xが0.05未満では、結晶構造が不安定になることにより、高温保存時など熱的ストレスにさらされた場合、結晶構造が崩れ、リチウムの吸蔵・放出が正常に行われなくなる。一方、xが1.10を超えると、電池反応に関与しない残存リチウム量の増加により、充放電容量が減少する。

また、Coの組成比yについては、その比率が多ければ多いほど、得られる二次電池の充放電効率が向上するが、Niの組成比が減少する分、容量は低下してしまう。なお、実使用の際には、Coの添加量が多いものは放電電圧が上昇する傾向にあるため、 $0.00 \leq y \leq 0.50$ 範囲内で、要求される電池特性に応じて適宜変更していくことが可能である。

【0011】

更に、▲1▼式において、Mnの組成比zは $0.05 \leq z \leq 0.40$ の範囲にあることを要する。

zが0.05未満では、Liが脱ドーブされた充電状態において結晶構造が不安定になる。そのため、その状態が繰り返される充放電サイクル時や高温保存時などにおける熱的なストレスが与えられると、結晶構造が崩れてリチウムの吸蔵・放出が正常に行われなくなり、正極活物質としての性能が著しく損なわれる。逆に0.40を超えると、高温特性やサイクル特性は改善されるものの充放電容量が激減してしまう。

【0012】

また、Fe、V及びCr等の元素Aの組成比aについては、 $0 \leq a \leq 0.1$ の範囲にあることを要する。

aが0.01未満では、充放電サイクル時や高温保存時において、結晶構造が崩れ易く、0.1を超えると、充放電容量が低下してしまう。

なお、かかる元素Aとしては、上述の元素のうちでもAl、B、Mg及びTiを好適に用いることができる。

【0013】

更に、本発明においては、上記▲1▼式で表されるリチウム複合酸化物につき、その電子伝導度 σ が $10^{-4} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ S/cm}$ の範囲にあることを要する。これは電池のサイクル特性という観点から要求されるものであり、電子伝導度 σ が 10^{-4} S/cm 未満では、粒子間の導通が確保し難くサイクル特性が著しく低下する。逆に 10^{-1} S/cm を超えると、高温環境下での活物質と電解液との反応により高温サイクル特性が悪化するからである。

【0014】

また、上述のようなリチウム複合酸化物としては、その50%粒径、即ち当該リチウム複合酸化物の粒度分布曲線において、その頻度が50%をなすものの粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であるものが好ましい。

(5)

かかる粒径が $5\mu\text{m}$ 未満では、比表面積が大きくなって電解液との反応が起こり易くなり、正極活物質表面への分解生成物の形成などにより、リチウムの吸蔵・放出が妨げられることがあり、 $20\mu\text{m}$ を超えると、正極活物質と電解液との反応面積が小さくなって、リチウムイオンの吸蔵・放出が生じにくく、電池特性が悪化することがある。

なお、このような粒径の測定は、動的光散乱方式により行うことができる。

更にまた、かかるリチウム複合酸化物としては、その比表面積が $0.1\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ のものが好ましい。

比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、リチウムイオンを吸蔵・放出するのに必要な粉末と電解液との反応面積が小さいため、電池特性が悪化することがあり、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、電解液との反応面積が大きくなることにより、電解液との反応が進行し易くなり電解液の分解及び粉末表面上への生成により、リチウムの吸蔵・放出が妨げられることがある。

【0015】

次に、上述したリチウム複合酸化物の製造方法について説明する。

かかるリチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属源となるNi、Co及びMnなどの水酸化物を各組成に応じて調整、混合し、これにリチウム源となるLiOHを混合し、酸素雰囲気中 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成することにより得ることができる。

この場合、使用できる遷移金属源の出発原料は上記のものに限定されず、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩及び硫酸塩なども使用できる。また、複数種の遷移金属を含む複合遷移金属の水酸化塩や炭酸塩なども使用できる。

一方、リチウム源の出発原料としては水酸化物以外にも、 Li_2O 、 Li_2O_3 及び LiNiO_3 などが使用できる。

【0016】

次に、本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池について説明する。

上述の如く、この非水電解質二次電池は、上記のリチウム複合酸化物を正極活物質とする正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解質とを備える。

【0017】

ここで、負極活物質としては、リチウム金属又はリチウムより卑の電位で電気化学的にリチウムを吸蔵・放出（ドーブ・脱ドーブ）することができるものであればよく、その形状や種類には依存しないが、熱分解性炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、黒鉛類（天然黒鉛、人造黒鉛、グラファイト）、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成したもの）、炭素繊維及び活性炭などが使用可能である。

またこれ以外にも、リチウムとアルミニウム、鉛、銅及びインジウム等とのリチウム合金や酸化鉄、酸化チタン、酸化スズなどの金属酸化物や金属間化合物を形成する材料、更には、リチウムを吸蔵・放出できるポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーも使用可能である。

【0018】

なお、上述した炭素質材料や合金材料などへのリチウムのドーブは、電池作製後に電池内で電気化学的に行ってもよいし、電池作製後又は電池作製前に、正極又は正極以外のリチウム源から供給して電気化学的にドーブしてもよい。また、材料合成の際にリチウム含有材料として合成し、電池作製時には負極活物質に含有されている状態としてもよい。

【0019】

本発明の非水電解質二次電池において、正極又は負極は、代表的には、帯状乃至は矩形をなす集電体の両面に、上記の各活物質と結着剤を含む正極合剤又は負極合剤を被覆した正極合剤層又は負極合剤層を形成することにより作製される。ここで、集電体としては、集電機能を有する限り特に限定されず、形状的には、上記以外にも箔状、メッシュ及びエキスパンドメタル等の網状のものも用いられる。また、材質としては、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス及びニッケル等が用いられ、負極集電体にはリチウムと合金を形成

(6)

しない銅箔、ステンレス及びニッケル箔が用いられる。

また、正極合剤又は負極合剤は、上記の活物質以外にポリビニルピロリドン等の公知の結着剤や、必要に応じてグラファイト等の導電剤など公知の添加剤を混合して得られる。

正極合剤層又は負極合剤層の形成は、代表的には、集電体の両面に正極合剤又は負極合剤を塗布し、乾燥させることによって行われる。

【0020】

更に、本発明においては、高容量化などの要請から、代表的には、上述の如き正極及び負極、セパレータを代表的には帯状乃至は矩形状に形成し、かかる正極シートと負極シートとの間にセパレータを挿入した積層体シートを形成し、この積層体シートを巻回することによって作製した巻回電極を用いて電池を構成する。

なお、巻回の態様は特に限定されるものではなく、渦巻き状でも螺旋状でもよく、通常は多数回巻回して巻回電極を作製する。

【0021】

上記セパレータとしては、正極と負極とを分離して両者の物理接触による短絡を防止し得る機能を有すれば十分であるが、織布、不織布及び合成樹脂微多孔膜等が挙げられる。具体的には、微多孔性のポリエチレンやポリプロピレン製フィルムを用いることが好ましく、かかる微多孔性フィルムは高温で軟化して微孔を閉塞し、リチウムイオンの流出を抑制するので、過電流対策としても好適に使用できる。

なお、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度の関係から、セパレータの厚みはできる限り薄い方が好ましく、代表的には50 μm 以下とすることが望ましい。

【0022】

次に、「非水電解質」については、本明細書では、電解質を非水媒体に分散ないし溶解したもの、及び固体電解質をいい、電解質をプロピレンカーボネートなどの非水溶媒に溶解した非水電解液の外、電解質をゲル状をなす非水分散媒（ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー）に溶解したもの、及びリチウムイオン伝導性を有する固体電解質をいうものとする。

なお、かかる非水電解質は、電解質を非水溶媒に溶解した非水電解液と、電解質をゲル状をなす非水分散媒に溶解したゲル状電解質と、固体電解質とに大別できる。

【0023】

ここで、非水溶媒に溶解させ又はゲル状非水分散媒に分散させる電解質としては、各種リチウム塩、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及びこれらの混合物を使用することができ、このうちでも特に LiPF_6 や LiBF_4 を使用することが好ましい。

【0024】

また、非水溶媒としては、従来の非水系リチウム電池と同様に非プロトン性溶媒、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、メチルスルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、プロピオニトリル、アセトニトリル、アニソール、ジエチルエーテル、酢酸エステル、酪酸エステル及びプロピオン酸エステル等を挙げることができる。

特に、電圧安定性の観点からは、プロピレンカーボネートやビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0025】

一方、ゲル状をなす非水分散媒としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル

(7)

、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキシド及びポリシロキサン等のポリマーを挙げることができる。これらポリマーの分子量としては、30万～80万程度が適当である。

なお、ポリマーへの電解質の分散は、代表的には、電解質を非水溶媒に溶解した非水電解液にポリフッ化ビニリデン等のポリマーを溶解させ、ゾル化させることにより行うことができる。

【0026】

更に、固体電解質としては、 LiI などの結晶質固体電解質や、 $\text{LiI} \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_6$ 系ガラス及び $\text{LiI} \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{S}_6$ 系ガラスなどリチウムイオン伝導性ガラスなどに代表される非晶質固体電解質であれば特に限定されるものではない。

【0027】

本発明の非水電解質二次電池は、代表的には、上述の巻回電極を非水電解質とともに金属製やプラスチック製のケース等に収容して成るが、軽量性や薄さの観点からはフィルム状外装ケースに収容するのが好適であり、かかるフィルム状外装ケースを形成するラミネートフィルムの材料には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、熔融ポロプロピレン（PP）、無延伸ポリプロピレン（CPP）、ポリエチレン（PE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）及びポリアミド系合成高分子材料（商品名：ナイロン：Ny）等のプラスチック材料が用いられ、耐透湿性のバリア膜としてアルミニウム（Al）が用いられる。

【0028】

上記ラミネートフィルムの最も一般的な構成としては、外装層／金属膜（バリア膜）／シーラント層がPET／Al／PEのものを例示できず。また、この組み合わせに限らず、外装層／金属膜／シーラント層の構成において、Ny／Al／CPP、PET／Al／CPP、PET／Al／PET／CPP、PET／Ny／Al／CPP、PET／Ny／Al／Ny／CPP、PET／Ny／Al／Ny／PE、Ny／PE／Al／LLDPE、PET／PE／Al／PET／LDPE及びPET／Ny／Al／LDPE／CPP等の組み合わせを採用することもできる。なお、金属膜にAl以外の金属を採用し得ることはもちろんである。

【0029】

本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池は、上述のように、本発明の正極活物質を含有する正極、負極及び非水電解質を必須の構成要件とするが、その電池形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒型、角型、コイン型及びボタン型等の種々の電池形状を採用することができる。

また、より安全性の高い密閉型非水電解液二次電池を得るべく、過充電等の異常時には電池内圧上昇により作動して電流を遮断させる安全弁等の手段を備えたものであることが望ましい。

本発明の非水電解質二次電池は、上述した各種材料、特に特定の正極活物質を用いて構成されているので、高容量で充放電サイクルに伴う容量維持率が高いものとなっている。

【0030】

次に、上述のリチウムイオン非水電解質二次電池の若干の実施形態につき、図面を参照して具体的に説明する。

図1は、本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池の一例を示す断面図である。同図に示すように、この非水電解質二次電池は、帯状をなす正極11と負極12とをセパレータ13を介して積層し、更に巻回して形成した巻回電極体10をその上下に絶縁板2を取り付けた状態で電池缶1に収容して成る。

また、電池缶1には、電池蓋4がガスケット7を介してかしめて取り付けられており、この電池蓋4は正極リード15を介して正極11と電気接続され、この電池の正極として機能する。一方、負極12は負極リード16を介して電池缶1の底部と電気接続されており、電池缶1がこの電池の負極として機能する構成となっている。

【0031】

(8)

なお、この電池においては、巻回電極体10の中央部にセンターピン14が設けられ、電流の遮断機能を果たし、ディスク板5aを有する安全弁5は、電池内部の圧力が上昇すると、正極リード15と電氣的に接続されている部位が変形して、電氣的接続を解除する安全装置である。

また、安全弁5と電池蓋4との間に配置された感熱抵抗素子6は、最大定格電流値を超えた充放電状態や電池が高温に曝された際に電流を遮断する電池内の素子として機能する。

【0032】

図2に上述した帯状正極11の構造を示す。同図に示すように、この帯状正極11は、帯状の正極集電体12aの両面（表面及び裏面）に、正極合剤層12b及び12cを被覆して成る。

本発明の非水電解質二次電池においては、図示したように、正極合剤層12b及び12cの端部同士を、この帯状正極11の両方又は一方の端部において長手方向に不揃いな配置とし、後述するように、電池反応に関与しない活物質量を低減して電池内部を有効に活用し、得られる非水電解質二次電池のエネルギー密度を向上させることが好ましい。

また、帯状負極12は帯状正極11と同様の構造を有し、正極の場合と同様に、集電体の表裏面に被覆された負極合剤層の端部同士を側面から見て面一とならないように配置することにより、上記同様の効果が得られるが、負極構造は図示しない。

なお、正極及び負極の少なくとも一方につき、上記の合剤層端部処理を行うことにより上記の効果が得られるが、正極と負極の双方に合剤層端部処理を行ってもよい。

【0033】

図3は、図1に示した非水電解質二次電池をA-A線で切断した断面図であり、巻回電極体10を示している。

同図において、巻回電極体10は、帯状負極12、セパレータ13（図示せず）、帯状正極11及びセパレータ13（図示せず）の順に4層積層した積層体を渦巻き状に巻回して構成されており、帯状負極12が電極体10の内側（中央部）になるように配設されている。そして、帯状正極11及び帯状負極については、各合剤層11c及び12cが巻回電極体10の内側（中央側）に、合剤層11b及び12bが外側に存在するように配置されている（図2参照）。

また一般に、このような巻回電極体においては、充電時にリチウムが析出して内部短絡するのを防止すべく、セパレータ13（図示せず）を介して正極11と並列して存在する負極12の幅（図1で高さ）と長さ（巻回長）、即ち反応面積は、正極11の幅と長さ（反応面積）よりも大きくなるように形成される。

なお、この図に示す巻回電極体は、一般的な巻回形式によるものであり、帯状正極11及び帯状負極12の合剤層端部には処理が施されておらず、正極合剤層11bと11cの端部同士、負極合剤層12bと12cの端部同士は、側面から見て面一になっている。

【0034】

図4に、他の巻回形式によって形成された巻回電極体を示す。

同図に示す巻回電極体では、帯状負極12の一端、即ち巻回電極体の最外周を構成する端部において、負極合剤層が片面だけ形成されている。換言すれば、この巻回電極体の最外周では、負極の内側合剤層12cのみが形成されており、外側合剤層12bは形成されていない。なお、帯状正極11の両端には処理が施されておらず、両端において内側合剤層11cと外側合剤層11bとは面一である。

このような巻回形式を採用することにより、電池反応に実際に関与する正極合剤層部分と負極合剤層部分だけを電池内部に存在させることができるようになるので、電池内部の有効活用が可能となり、得られる非水電解質二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0035】

図5は、他の巻回形式を採用した巻回電極体を示すもので、帯状負極12の他端（最内周側端部）では外側合剤層12bのみが形成されており、且つ帯状正極11については、一端（最外周側端部）に内側合剤層11cのみが形成されている。なお、帯状負極12の一

(9)

端（最外周側端部）、帯状正極の他端（最内周側端部）では、合剤層は面一に形成されている。

このような巻回形式の採用によっても、上記同様に電池内部が有効活用され、得られる電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0036】

図6は、更に他の巻回形式を採用したものであり、帯状正極11の一端（最外周側端部）では内側合剤層11cのみが形成されており、他端（最内周側端部）で正極合剤層が面一になっているものである。なお、帯状負極12については、両端で負極合剤層が面一である。

更に、図7は、他の巻回形式を採用したものであり、帯状正極11の他端（最内周端部）では外側合剤層11b、一端（最外周端部）では内側合剤層11cのみが形成されている。帯状負極12については、両端で負極合剤層が面一である。

図6及び図7に示す巻回形式によっても、上記同様に電池内部が有効活用され、得られる電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0038】

(実施例1～5、比較例1～7)

後記する表1に示すように、市販の水酸化リチウム、水酸化ニッケル、水酸化コバルト及び水酸化マンガンを用い、実施例1～5ではモル比が $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.1 \leq y + z \leq 0.7$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.4$ の範囲内で、比較例1～3ではこの範囲外にあるように調製、混合し、酸素気流中で焼成を行い、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{AaO}_2$ …▲1▼で表されるリチウム複合酸化物を作製した。

得られた各例の粉末サンプルをX線回折法により分析したところ、 LiNiO_2 とほぼ同等の構造を採る物質であると同定された。確認できたピークには LiNiO_2 由来のもの以外は存在せず、このサンプルが単層でニッケルのサイトにコバルトとアルミニウムが固溶した物質であることが示された。

【0039】

以上のようにして作製した各例の活物質90%に導電剤としてグラファイトを7%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)3%を混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて正極合剤スラリーとした。これを乾燥して再粉碎した後、油圧プレス機で面密度が一定になるように加圧したコイン型圧粉体を作製した。

得られた各圧粉体サンプルをステンレス製の電極で挟み、体積密度が 3.3 g/cm^3 になるように両端から一定圧力で加圧した状態のまま、圧粉体に一定電圧(V)を印加した。電圧を印加した瞬間には、電子以外に Li イオンなども電荷移動を担うため、電流値は実際の値よりも大きくなるが、すぐに分極が生じるため電流値は低下して一定値に落ち着く。このときの電流値(I)とオームの法則($V=IR$)から直流抵抗値(R)を見積もった。

この測定は23℃で行った。圧粉体の厚さをd、電極との接触面積をS(本測定では 1.8 cm^2 に固定した)とすると、電子伝導度 σ は $\sigma = d / (RS)$ により算出することができる。測定後、圧粉体の厚さdを測定し、電子伝導度を見積もった。得られた結果を表1に併記する。

【0040】

また同時に上記と同じ組成で作製した正極合剤スラリーを厚さ $25 \mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布・乾燥後、ロータープレス機で圧縮して帯状正極を得た。

一方、負極活物質として粉末状の人造黒鉛90%にPVdFを10%混合し、更にNMPに分散させて負極合剤スラリーとした。この負極合剤スラリーを厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にロータープレス機で圧縮することで帯状負極を得た。

(10)

【0041】

以上のように作製した帯状正極、帯状負極を多孔性ポリオレフィンを介して多数回巻回し、図4に示すような渦巻き型の電極体を作製した。

この電極体をニッケルめっきが施された鉄製電池缶に収納し、当該電極体の上下両面に絶縁板を配置した。次いで、アルミニウム製正極リードを集電体から導出して、電池蓋と電気的な導通が確保された安全弁の突起部に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶の底部に溶接した。

一方、電解液としてエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの堆積混合比が1:1である混合溶液に、 LiPF_6 を 1mol/dm^3 の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した。

しかる後、上述の電極体が組み込まれた電池缶内に電解液を注入し、更に絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、PTC素子及び電池蓋を固定し、外径が18mmで高さが65mmの各例の円筒型電池を作製した。

【0042】

【性能評価】

以上のようにして作製した各例の非水電解液二次電池について、環境温度25℃、充電圧4.20V、充電電流1000mA、充電時間2.5時間の条件で充電を行った後、放電電流750mA、終止電圧3.0Vで放電を行い、初期容量を求めた。更に、環境温度50℃で充放電を繰り返し、100サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する維持率を求めた。

また、作製した各電池に4.2Vの定電圧を加えて環境温度60℃で1ヶ月間充電し続けた後、上記と同じ条件で放電を行い、この放電容量と初期容量から容量保持率を算出した。得られた結果を表1に併記する。

【0043】

【表1】

(11)

	Ni比 1-y-z	Co比 y	Mn比 z	添加元素 A	導電剤量 wt%	初期放電容量 /mAh	50°C100サイクル 容量維持率 /%	電子伝導度 /S cm ⁻¹	高温フロート充電 容量回復率/%
実施例1	0.9	0.05	0.05	-	5	2273	80.4	8.65×10^{-2}	93.4
実施例2	0.3	0.65	0.05	-	7	1943	84.6	7.65×10^{-4}	96.3
実施例3	0.55	0.05	0.40	-	7	1894	88.0	2.68×10^{-3}	97.5
実施例4	0.3	0.30	0.40	-	7	1813	90.4	8.26×10^{-3}	99.4
実施例5	0.9	0.05	0.05	0.05	5	2135	90.4	8.49×10^{-2}	92.3
比較例1	0.95	0.00	0.05	-	7	2309	64.2	3.45×10^{-1}	79.1
比較例2	0.95	0.05	0.00	-	7	2312	62.9	2.97×10^{-1}	80.5
比較例3	0.2	0.30	0.50	-	7	1716	84.9	3.95×10^{-4}	96.3
比較例4	0.9	0.05	0.05	-	3	2181	68.2	8.65×10^{-2}	93.4
比較例5	0.9	0.05	0.05	0.05	3	2149	72.3	8.49×10^{-2}	92.3
比較例6	0.9	0.05	0.05	-	7	2282	81.1	2.38×10^{-1}	81.2
比較例7	0.9	0.05	0.05	0.05	7	2146	91.2	1.68×10^{-1}	80.4

【0044】

表1に示した実施例1～5及び比較例1～7の評価結果より、

一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{A}_a\text{O}_2$ …▲1▼で表されるリチウム複合

(12)

酸化物のニッケル、コバルト、マンガン組成比を $0.1 \leq y + z \leq 0.7$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.40$ の範囲で規定することで高容量を有し、高温サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を作製することが分かった。実施例5で示したように、添加元素としてAlを組成比で0.05添加すると、高温でのサイクル特性が著しく向上する。他にも添加元素としてFe、V、Cr、Mg、Ti、Al、B又はCa及びこれらの任意の混合物を加えることで同様の効果が期待できる。

【0045】

比較例1～3の評価結果から分かるように、上記で示した組成の範囲外で活物質を作製すると、初期放電容量が著しく低下したり、高温サイクル特性が悪化してしまう。

なお、上記の条件だけでは、比較例6及び比較例7のように、初期放電容量と高温サイクル特性には優れるものの、電子伝導度が高いために高温での電解液との反応性が高くなってしまい、容量回復率は満足した結果を得ることが難しい。そこで、実施例1及び実施例5で示すように、導電剤量を減少することで、電子伝導度を低下させ、高温での電解液との反応を抑制して高温フロート充電での容量回復率を向上することができた。

【0046】

以上の結果から、上述の一般式▲1▼で表されるリチウム複合酸化物を正極活物質とする正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質と、非水電解液とを組み合わせることで、高容量を有しサイクル特性とフロート特性に優れた非水電解液二次電池を作製できることが明らかとなった。

【0047】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、所定組成を有するリチウム複合酸化物を用いることとしたため、高容量を有しサイクル特性に優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を実現できる正極活物質、及びこの正極活物質を用いたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池の一例を示す断面図である。

【図2】帯状正極の構造を示す斜視図である。

【図3】図1のA-A線で切断した巻回電極体を示す断面図である。

【図4】巻回電極体の他の例を示す断面図である。

【図5】巻回電極体の他の例を示す断面図である。

【図6】巻回電極体の更に他の例を示す断面図である。

【図7】巻回電極体の他の例を示す断面図である。

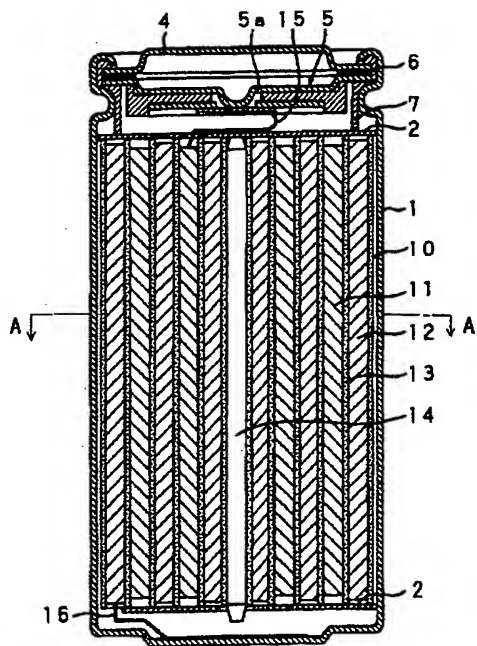
【符号の説明】

- 1 電池缶
- 2 絶縁板
- 4 電池蓋
- 5 安全弁
- 5a ディスク板
- 6 感熱抵抗素子
- 7 ガスケット
- 10 巻回電極体
- 11 正極
- 11a 正極集電体
- 11b 正極合剤層（外側）
- 11c 正極合剤層（内側）
- 12 負極
- 12a 負極集電体
- 12b 負極合剤層（外側）
- 12c 負極合剤層（内側）

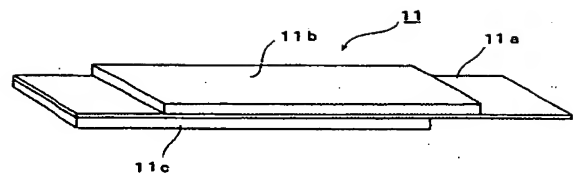
(13)

- 13 セパレータ
- 14 センターピン
- 15 正極リード
- 16 負極リード

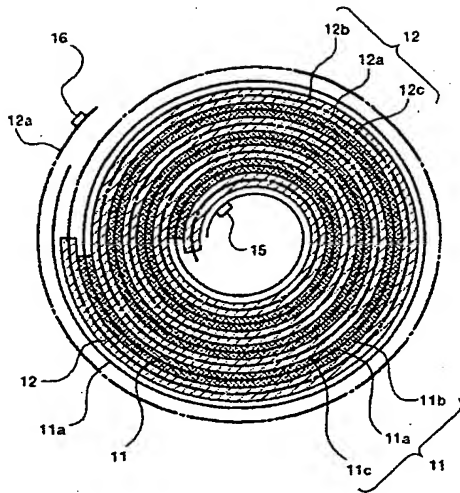
【図1】



【図2】

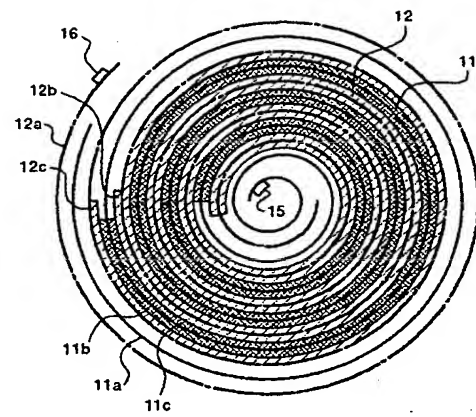


【図3】

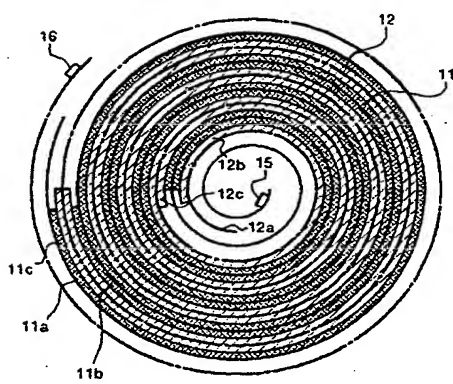


(14)

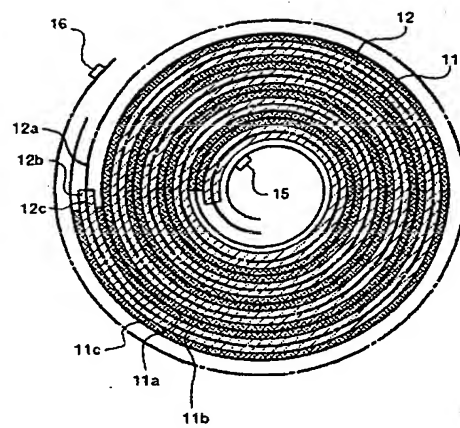
【図4】



【図5】

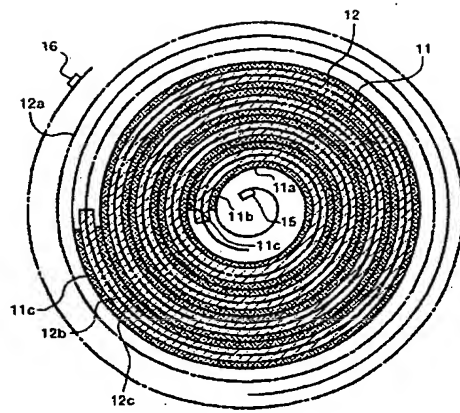


【図6】



(15)

【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 細谷 洋介

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL12 AL16 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM11 AM16 BJ02 BJ14 DJ16 EJ04
EJ12 HJ02 HJ05 HJ07 HJ20
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11
CB12 EA09 EA24 FA05 FA17 HA02 HA05 HA07 HA17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.